第 27 卷 第 5 期
2015年 9 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.5
Sep. 2015

红壤中铁铝氧化物对铜接地极材料的腐蚀行为

邵玉佩[1] 闫爱军[2] 金 雨[1] 廖强强[1] 袁斌霞[1]

1. 上海电力学院 上海市电力材料防护与新材料重点实验室 上海 200090;
2. 陕西电力科学研究院 国家电网公司接地工程技术实验室 西安 710054

摘要:通过人工合成铁铝氧化物,并采用电化学阻抗谱 (EIS)、极化曲线、扫描电镜 (SEM)、能谱分析 (EDS) 和X射线衍射 (XRD) 等技术,考察了接地极铜材料在添加不同浓度铁铝氧化物的饱和红壤溶液中的腐蚀行为。结果表明,铁铝氧化物对铜腐蚀具有先促进后抑制作用。在添加不同浓度铁铝氧化物的红壤条件下Cu的阻抗随着浸泡时间的延长先升高后降低并趋于平稳。Cu的腐蚀速率随添加的铁铝氧化物含量的增大出现先增大后减小的趋势。Cu的腐蚀主要以全面腐蚀为主,腐蚀产物膜主要由Cu_2O组成。

关键词:Cu 铁铝氧化物 红壤 土壤腐蚀
中图分类号:TG172.4 **文献标识码**:A **文章编号**:1002-6495(2015)05-0463-05

Effect of Iron-aluminum Oxide on Corrosion Behavior of Copper for Grounding Grids in Red Soil

SHAO Yupei[1], YAN Aijun[2], JIN Yu[1], LIAO Qiangqiang[1], YUAN Binxia[1]

1. Shanghai University of Electric Power, Shanghai Key Laboratory of Materials Protection and Advanced Materials in Electric Power, Shanghai 200090, China;
2. Shaanxi Electric Power Research Institute, Lab of Grounding Engineering and Technology for State Grid, Xi'an 710054, China

Abstract: As test materials acidic red soil *i.e.* ferrallitic soil was taken from Yichun area of Jiangxi province and an Fe-Al double oxide was synthesized in laboratory. The corrosion behavior of copper for grounding grids in saturated solutions of mixtures of red soil with different amount of the Fe-Al double oxide was studied by EIS, polarization curve measurement, SEM, EDS and XRD. The results show that the Fe-Al double oxide can promote and then inhibit the copper corrosion process in the red soil. The corrosion impedance of copper increases and then tends to be stable in the saturated solutions of mixtures of red soil with different amount of the Fe-Al double oxide. The corrosion rates of copper increase and then decrease with the increase amount of the Fe-Al double oxide. Corrosion of copper is mainly uniform corrosion, accompanied by microbial corrosion phenomena, corrosion products formed are consisted mainly of Cu_2O.

Key words: copper, Fe-Al double oxide, red soil, soil corrosion

定稿日期:2014-11-04
基金项目:上海市科委项目 (14DZ2261000) 和国家电网公司科技项目 (5226SX13044J) 资助
作者简介:邵玉佩,女,1991年生,硕士生
通讯作者:邵玉佩,E-mail:shypyx@126.com,研究方向为金属腐蚀与防护
DOI:10.11903/1002.6495.2014.317

1 前言

由于电网设备修建需要,接地装置不可避免地需要埋入土壤[1,2],而我国东南部的酸性土壤的高腐蚀性特征明显,对材料腐蚀性极大,其中以江西红壤最为典型。

江西酸性红壤pH值在4~6之间,含水量高、电

导率低、CO_2含量较高[3]。这种酸性红壤中，环境因子对金属材料腐蚀有重要影响。章钢娅等[4]对土壤湿度如何影响酸性红壤中Q235钢腐蚀行为进行了研究，结果表明土壤湿度差异是影响红壤中Q235钢腐蚀行为的主要因子，随着湿度的增加，腐蚀状态从局部腐蚀向均匀腐蚀转化。吴堂清等[5,6]研究了红壤浸出液中X100管线钢微生物腐蚀特征，结果表明硫酸盐还原菌的存在先抑制后促进X100管线钢的腐蚀，并提高了X100管线钢局部腐蚀的敏感性。伍远辉等[7]研究了酸雨作用下酸性土壤酸化过程中铜的腐蚀过程，结果表明Cu的腐蚀性随酸雨酸性的增加而增大。闫茂成等[8]研究了红壤中氧化铁的存在对钢的腐蚀行为的影响，发现氧化铁对钢的腐蚀具有加速作用。

红壤是属中度脱硅富铝化的铁铝土[9]，对于富含铁铝氧化物的红壤，其所含的铁铝氧化物对金属腐蚀行为的研究却较少。由于地域不同，红壤的成分也不同。通过查阅文献[9-15]，红壤中游离Fe_2O_3含量范围约为30~300 g/kg，游离Al_2O_3含量范围约为0.1~300 g/kg。铁铝矿物对红壤中有机质的稳定保持具有十分重要的作用[16]。当雨水淋洗时，许多化合物都被洗去，而铁铝氧化物溶解度低，在结晶生成过程中包覆于粘粒外，不易因雨水冲刷而破坏，因此红壤在雨水的淋洗下反而发育构造良好。

近年来，我国部分大型变电站都采用了铜质地网设计[17]。与传统的镀锌钢接地体相比，铜接地网材料在导电性能、热稳定性、耐蚀性等方面有显著的优越性。王永红等[18]观测了铜在红壤中的腐蚀速率，5 a后的铜腐蚀速率约为0.2 g×dm^{-2}/a，表现出好的耐蚀性能。而红壤中铁铝氧化物对接地极铜材料的腐蚀行为研究较少，因此开展这项工作具有重要意义。

本工作采用江西红壤，通过电化学方法和表面分析技术研究了含不同铁铝氧化物的红壤对接地极紫铜材料的腐蚀电化学行为，为铜作为接地极材料在红壤中的应用和保护提供参考依据。

2 实验方法

实验测试采用的土壤来自于江西省宜春市，为红壤 (土壤呈酸性，pH值4.5~5.2，电阻率628 Ω·m，含水率28.5%，含盐量0.0059%，游离Fe_2O_3为30~50 g/kg，游离Al_2O_3为0.2~0.5 g/kg)，土壤经自然干燥后进行粉碎研磨，过20目筛放入干燥箱备用。采用化学方法[8,9]分别合成铁氧化物和铝氧化物，之后1∶1混合制成铁铝氧化物。将三份土壤分别加入铁铝氧化物0，20和40 g/kg，与去离子水以配制三份土壤饱和溶液，测量其pH范围仍在4.5~5.2，电阻率依次为628，416和322 Ω·m。实验在室温下进行。

电化学实验中工作电极为接地极紫铜材料。电极采用环氧树脂密封，工作面积为1.0 cm^2，表面经800#~3000#金相砂纸逐级打磨、抛光，用无水乙醇除油，经去离子水冲洗干净后立刻放入土壤饱和溶液中，以防暴露在大气中造成腐蚀。

实验采用经典的三电极体系，工作电极为铜电极，辅助电极为铂电极，参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。利用PARSTAT 2273电化学测量系统进行阻抗测试和极化曲线测试。电化学阻抗谱测试频率范围为100 kHz~50 mHz，交流激励信号为5 mV的正弦波，利用ZSimpWin软件对测试结果进行等效电路拟合；极化曲线扫描速率为0.5 mV·s^{-1}，扫描电位为−0.5~0.7 V (*vs* OCP)；本文所示电位均相对于SCE，所有实验均在室温下测试。采用SU-1500型扫描电镜一体机 (SEM) 和BRURER D8 ADVANCE型X射线衍射仪 (XRD) 对紫铜腐蚀表面的形貌进行观察，并测试腐蚀产物膜的元素和相组成，测试结果采用Jade 6.0软件进行处理分析。

3 结果与讨论

3.1 EIS测试分析

图1为Cu在红壤溶液中浸泡不同时间后Nyquist图和Bode图，分别以浸泡第1 d、39 d、103 d的阻抗数据代表铜电极腐蚀前期、中期和后期的情况。由图可以看出，在红壤原土中的铜的阻抗谱图的容抗弧明显比其它土样中的大，表明铁铝氧化物能降低铜的耐蚀性能。利用ZSimpWin软件，采用$R(QR(CR))$等效电路对阻抗数据进行拟合，见图2。其中，R_s为介质电阻，R_1为电极表面腐蚀产物和土粒组成的结合层电阻，R_{ct}为电荷转移电阻，Q为电极表面结合层电容，C为双电层电容。由于土壤腐蚀的弥散效应，这里用常相位角元件Q来代替电容元件。

根据Cu的EIS等效电路拟合结果作出阻抗谱拟合数据中的R_1和R_{ct}值随浸泡时间变化关系，见图3。从图3中可知，随着浸泡时间增加，铜的R_1值均先逐渐增大，到腐蚀中期达到最大值后开始降低；Cu的R_{ct}值比R_1值大，表明Cu的腐蚀主要受电化学过程控制。在腐蚀初期，R_1值均随着浸泡时间增加而升高，这是由于铜表面形成了腐蚀产物层。由于红壤呈酸性，吸附在铜表面并不致密的结合层被破坏，导致R_1值上升到最大值后降低。在腐蚀过程

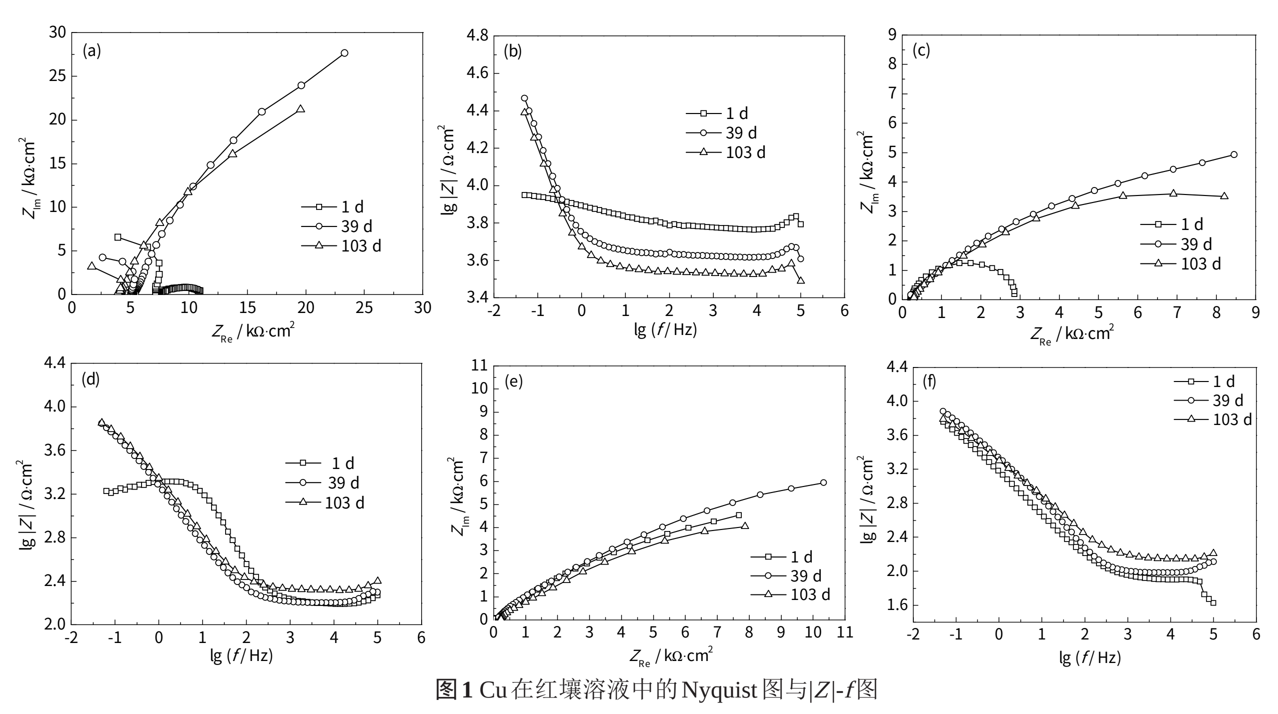


图1 Cu在红壤溶液中的Nyquist图与|Z|-f图

Fig.1 Nyquist (a, c, e) and Bode plots (b, d, f) of copper electrodes immersed in red soil solution: (a, b) original red soil, (c, d) red soil by adding 20 g/kg iron-aluminitma oxides, (e, f) red soil by adding 40 g/kg iron-aluminitma oxides

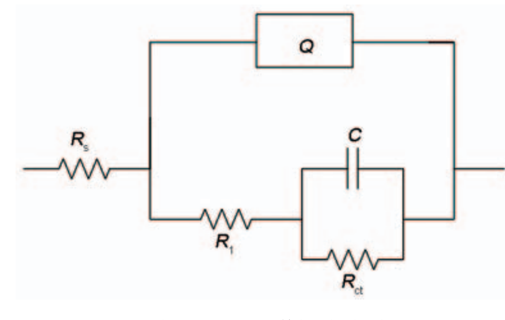


图2 电化学阻抗谱拟合电路图

Fig.2 Corresponding equivalent circuit of $R(QR(CR))$

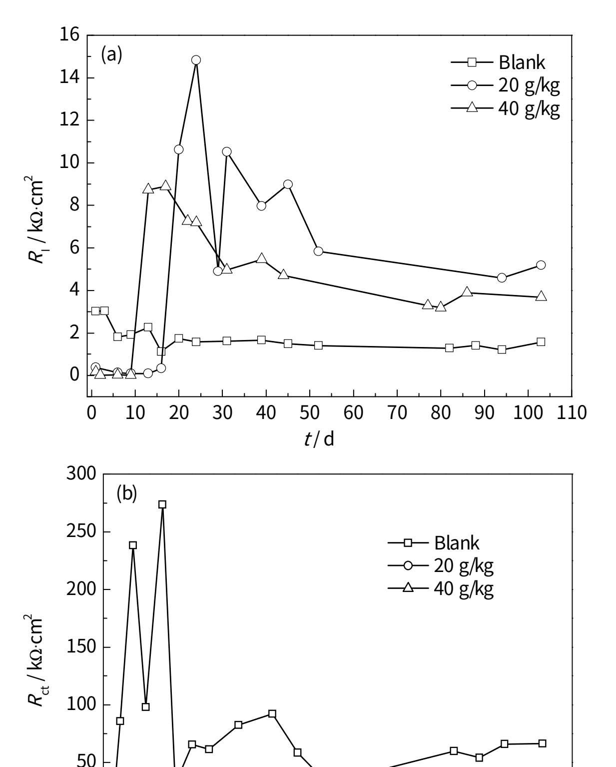


图3 Cu在红壤溶液中 R_1 和 R_{ct} 随时间变化关系

Fig.3 Change of R_1 and R_{ct} on copper electrodes on immersion time in red soil solution

中，在红壤原土溶液中Cu的 R_{ct} 值均在30 kΩ·cm^2 以上，高于添加铁铝氧化物的红壤中的 R_{ct} 值。说明铁铝氧化物能促进Cu的腐蚀。R_{ct} 值越大，其基体发生电极反应的阻力就越大。因此，腐蚀后期，在红壤原土中，Cu的腐蚀电极反应受阻力较大，腐蚀速率较慢。

3.2 Tafel曲线分析

Cu在含不同铁铝氧化物的红壤溶液中浸泡120天后的极化曲线图见图4。从图中可以看出，在3种土壤溶液中的Cu的腐蚀过程是受电荷转移控制。采用PowerSuite软件对极化曲线进行拟合处理，得到相应的腐蚀电位与腐蚀电流密度见表1。随着铁铝氧化物的增加，Cu的腐蚀电位发生正移，添加20 g/kg铁铝氧化物时的正移幅度约为158 mV (相对于红壤原土的)，之后腐蚀电位的负移，幅度较小。金属在介质中的腐蚀电位反映了金属表面状态和介质特性。添加铁铝氧化物后腐蚀电位较高可能

是由于Cu表面形成了某些暂态化合物或腐蚀产物。从表1中可以看出，腐蚀速率随着铁铝氧化物的增加出现先增大后减小的趋势，但红壤原土中Cu的腐蚀速率仍为最小，表明铁铝氧化物对铜有促进腐蚀作用。根据腐蚀等级标准[19]，Cu电极腐蚀程度均为第一等级(I_{corr}<3 μA/cm^2)，即Cu腐蚀轻微。参照金属在土壤环境中的耐腐蚀性能评价标准[20]，Cu电极在红壤原土铁铝氧化物的红壤环境中的耐腐蚀性能为优，而在添加铁铝氧化物的红壤环境中的耐腐蚀性能为良。

3.3 腐蚀产物分析

将浸泡后的铜电极从土壤中取出，立刻采用去离子水洗净，发现Cu的表面呈现紫铜的玫瑰红色和砖红色，表明Cu发生了氧化反应。图5为Cu在含不同铁铝氧化物的红壤溶液中的腐蚀表面形貌及腐蚀产物能谱图。从图中可以看出，在红壤原土中，铜表面腐蚀产物平整致密，而在其它土壤中，铜表面出现缺陷，呈现全面腐蚀，且腐蚀产物较粗大，致密性差，导致其耐腐蚀性下降。从能谱图可知，铜表面腐蚀产物中存在较高含量的C、Cu和O，其中C主要来自于土壤有机质，表明该腐蚀产物主要为Cu的氧化物。在后两种土壤条件下的铜能谱图中还检测出Al，表明铝参与了铜表面的腐蚀反应。采用XRD对腐蚀产物膜进行测试，结果见图6。采用Jade 6.0软件分析表明，腐蚀产物膜主要为Cu_2O。观察图6发现，在红壤原土中，Cu的谱线没有明显的Cu_2O峰出现，表明此时的铜的耐蚀性主要是依靠本身基体；而添加铁铝氧化物的红壤中的铜的耐蚀性是依赖于基体及产生的Cu_2O腐蚀产物膜共同作用，进一步说明铁铝氧化物能促进Cu发生氧化反应。

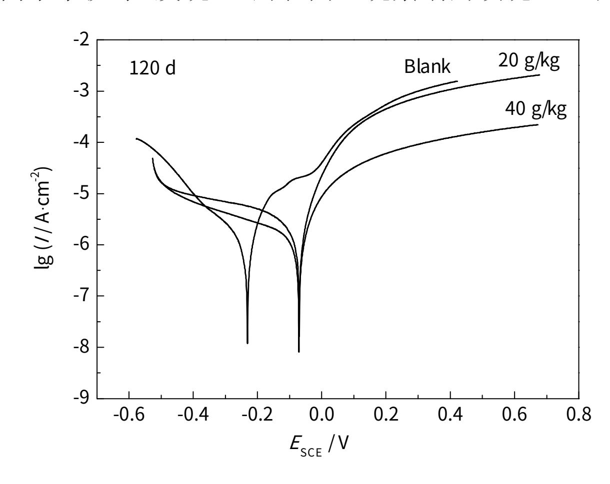


图4 铜在红壤溶液中浸泡120 d后的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of copper in the red clay soil solution after immersion for 120 d

表1 铜在红壤溶液中浸泡120 d后的电化学参数

Table1 Results of Tafel curves for copper in the red clay soil solution after immersion for 120 d

Iron-Aluminitma oxides	$E_{corr\ vs\ SCE}$ mV	I_{corr} μA·cm^{-2}	b_a V	b_c V
Blank	−232.169	0.949	0.061	0.147
20 g/kg	−74.168	2.014	0.065	0.302
40 g/kg	−71.157	1.376	0.066	0.420

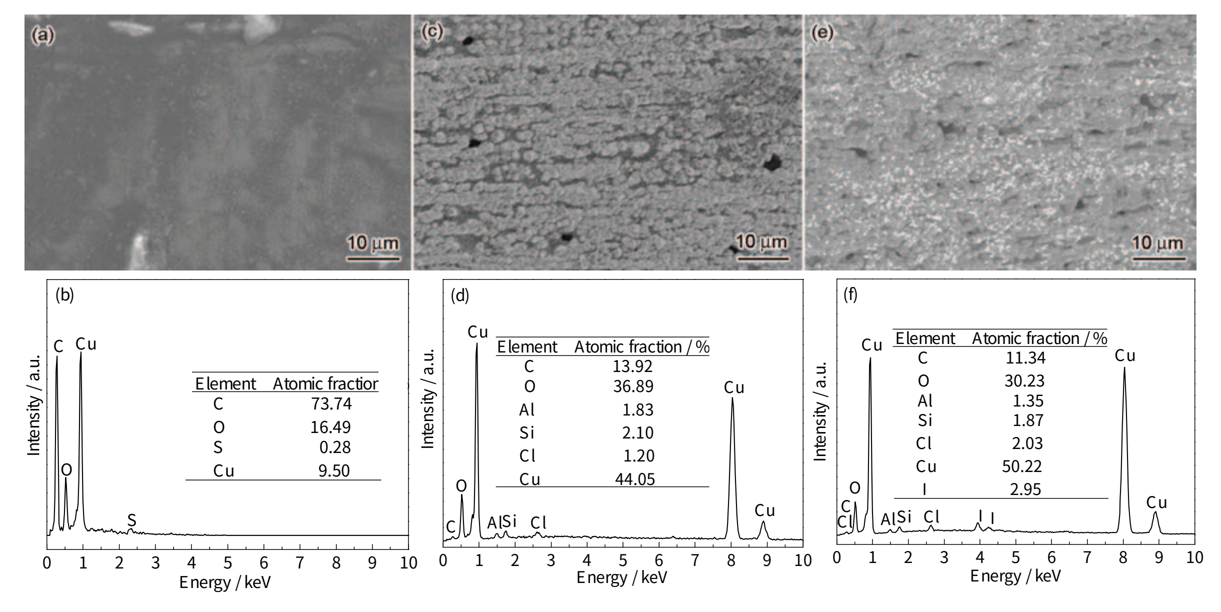
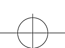


图5 Cu在红壤溶液中浸泡后的腐蚀表面形貌和EDS分析

Fig.5 SEM images (a, c, e) and EDS analysis (b, d, f) of copper in the red clay soil solution: (a, b) original red soil, (c, d) red soil by adding 20 g/kg iron-aluminitma oxides, (e, f) red soil by adding 40 g/kg iron-aluminitma oxides



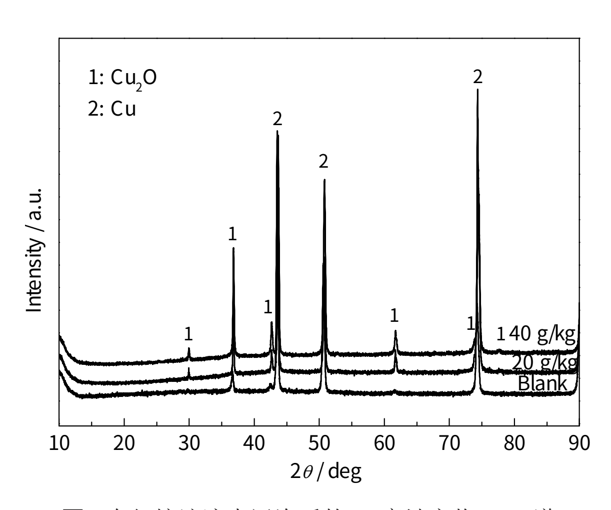


图6 在红壤溶液中浸泡后的Cu腐蚀产物XRD谱

Fig.6 XRD spectra for corrosion products of copper in the red clay soil solution

4 结论

(1) 在酸性红壤条件下，铁铝氧化物对Cu的腐蚀行为有重要的影响。铁铝氧化物在一定程度上促进了Cu的土壤腐蚀。

(2) 铜的腐蚀速率随铁铝氧化物的含量的增大呈现先增大后减小的趋势，并且后期的耐腐蚀性小于前期的耐腐蚀性，腐蚀产物主要为Cu_2O。

(3) 在红壤中，接地极铜材料的耐腐蚀性能强，但在评估红壤对金属的腐蚀性时，应将铁铝氧化物含量考虑在内。

参考文献

[1] 曹英, 刘磊, 曹默等. 接地网材料在四种典型土壤中的电化学腐蚀研究 [J]. 东北电力大学学报, 2014, 34(1): 35

[2] 刘云玲. 变电站接地网存在的问题及改造措施 [J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(9): 473

[3] 陈永强, 俞劲炎. 不同利用方式下红壤内在性质的演化 [J]. 土壤通报, 2004, 35(2): 149

[4] 章钢娅, 林云青, 卢再亮. Q235钢在不同湿度红壤中的腐蚀形貌研究 [J]. 中国农学通报, 2010, 26(20): 393

[5] 吴堂清, 丁万成, 曾德春等. 酸性土壤浸出液中X80钢微生物腐蚀研究 (I): 电化学分析 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(4): 346

[6] 吴堂清, 杨圃, 张明德等. 酸性土壤浸出液中X80钢微生物腐蚀研究 (II): 腐蚀形貌和产物分析 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34 (4): 353

[7] 伍远辉, 刘天模, 孙成等. 酸雨作用下酸性土壤酸化过程中铜的腐蚀行为[J]. 四川大学学报 (工程科学版), 2010, 42(1): 119

[8] Yan M C, Sun C, Xu J, et al. Role of Fe oxides in corrosion of pipeline steel in a red clay soil [J]. Corros. Sci., 2014, 89: 309

[9] 于孟生. 侵蚀红壤团聚体稳定性及其与铁铝氧化物的关系 [D]. 湖北: 华中农业大学, 2007

[10] 何云峰, 徐建民, 侯慧珍等. 几种络合剂对土壤铁铝键结合腐殖质提取效果的比较研究 [J]. 浙江农业大学学报, 1998, 24(3): 221

[11] 刘冬碧, 贺纪正, 刘凡等. 中南地区几种土壤的表面电荷特性 [J]. 土壤学报, 2001, 38(1): 123

[12] 刘永红. 土壤及铁铝氧化物对苄嘧磺隆的吸附研究 [D]. 湖北: 华中农业大学, 2005

[13] 马良, 徐仁扣. pH和添加有机物料对3种酸性土壤中磷吸附一解吸的影响 [J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(6): 596

[14] 吴萍萍, 曾希柏, 李莲芳等. 离子强度和磷酸盐对铁铝矿物及土壤吸附As (V) 的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(3): 498

[15] 李士杏, 骆永明, 章海波等. 不同性质铁铝土对砷酸根吸附特性的比较研究 [J]. 土壤学报, 2012, 49(3): 474

[16] 郭杏妹, 吴宏海, 罗媚等. 红壤酸化过程中铁铝氧化物矿物形态变化及其环境意义 [J]. 岩石矿物学杂志, 2007, 26(6): 515

[17] 郑敏聪, 李建华, 聂新辉. 铜质接地网材料腐蚀特性 [J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(6): 507

[18] 王永红, 鹿中晖, 李英志等. 三种不同土壤中金属的腐蚀特性比较 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(5): 461

[19] 唐红雁, 宋光铃, 曹楚南等. 用极化曲线评价钢铁材料土壤腐蚀行为的研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(4): 285

[20] 李晓刚, 杜翠薇, 董超芳等. X70钢的腐蚀行为与试验研究 [M]. 北京: 科学出版社, 2006: 29

